

BONDING ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

Patent Number: JP3247686
Publication date: 1991-11-05
Inventor(s): FUJIKI HIRONAO; others: 02
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD
Requested Patent: JP3247686
Application Number: JP19900046736 19900227
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J183/07; C09J183/05; C09J183/08
EC Classification:
Equivalents: JP2089795C, JP7119396B

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject addition curing type composition, containing respective specific organopolysiloxane, organohydrogenpolysiloxane, platinum (compound)-based catalyst and modified organopolysiloxane and having high bonding durability and quality stability.

CONSTITUTION: The objective composition containing (A) an organopolysiloxane having plural alkenyl groups and 100-200000cSt viscosity at 25 deg.C, (B) an organohydrogenpolysiloxane having plural H atoms bonded to Si in an amount so as to supply 0.6-6.0 aforementioned H atoms per alkenyl group in the component (A), (C) a platinum (compound)-based catalyst and (D) an unsaturated isocyanurate-modified organopolysiloxane expressed by the formula [R<1> is H, (substituted) alkyl, aryl or alkenyl and at least one thereof is alkenyl; R<2> and R<3> are H or (substituted) monofunctional hydrocarbon; a is an integer of 1-8; n is an integer of 0-100].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平3-247686

⑤ Int. Cl.⁵C 09 J 183/07
183/05
183/08

識別記号

JGH
JCG

庁内整理番号

6791-4 J
6791-4 J
6791-4 J

④ 公開 平成3年(1991)11月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

④ 発明の名称 接着性オルガノポリシロキサン組成物及びその硬化物

② 特 願 平2-46736

② 出 願 平2(1990)2月27日

⑦ 発 明 者 藤 木 弘 直 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑦ 発 明 者 岡 見 健 英 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑦ 発 明 者 高 橋 俊 明 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑦ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑦ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

明 細 書

1. 発明の名称

接着性オルガノポリシロキサン組成物及び
その硬化物

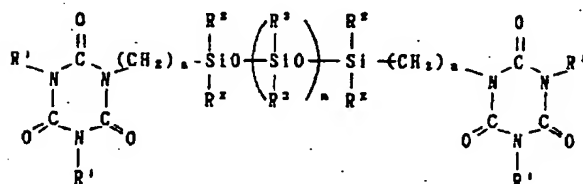
2. 特許請求の範囲

(1) (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、25℃における粘度が100~200,000 cStであるオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、前記オルガノポリシロキサンのアルケニル基1個当たり該水素原子を0.6~6.0個供給する量のオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(C) 白金または白金化合物系触媒、

(D) 下記一般式、



式中、R¹は水素原子、或いは非置換又は置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基の何れかを示し、且つこれらR¹の少なくとも1個はアルケニル基であり、

R²及びR³は、水素原子または置換、非置換の一価炭化水素基を示し、

a は1~8の整数、

n は0~100の整数を示す、

で示される不飽和イソシアヌレート変性オルガノポリシロキサン、

を含有していることを特徴とする接着性オルガノポリシロキサン組成物、

(2) 請求項(1)に記載の組成物を硬化してなる硬化物、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、付加硬化型のオルガノポリシロキサン接着剤組成物及びその硬化物に関する。

(従来技術)

ケイ素原子に結合したビニル基を有するオルガ

ノポリシロキサンを主剤とした付加硬化型の接着剤組成物は従来公知であるが、これらの組成物は接着性が未だ充分でなく、例えば電気部品のコーティングにおける含浸ポッティング等においてシリコンゴム硬化物が剥離する等の欠点を有している。

このような欠点を改善する目的で、各種の接着付与剤を併用することが提案されている(特公昭53-13508号、特公昭53-21026号、特公昭59-5219号等)。

また、接着性をさらに向上させるために、エチレン系不飽和イソシアヌレートを含配合することも提案されている(特公昭55-41626号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

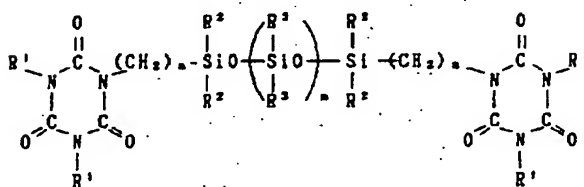
然しながら、上記先行技術においては、接着性能は或る程度改善されるものの、その接着耐久性は未だ充分ではなく接着物を浸水等の過酷な条件に保持すると、剥離が屢々生じる。

また、エチレン系不飽和イソシアヌレートは、オルガノポリシロキサンに対する相溶性が悪く、

アルケニル基1個当り該水素原子を0.6~6.0個供給する量のオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(C) 白金または白金化合物系触媒、

(D) 下記一般式、



式中、 R^1 は水素原子、或いは非置換又は置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基の何れかを示し、且つこれら R^1 の少なくとも1個はアルケニル基であり、

R^2 及び R^3 は、水素原子または置換、非置換の一面炭化水素基を示し、

a は1~8の整数、

n は0~100の整数を示す、

で示される不飽和イソシアヌレート変性オルガノ

しかも接着性向上効果が最も大きいとされているトリイソシアヌレートは融点が26℃であり、寒期には結晶してしまう等の問題があり、組成物を配合調製するに際して大きな不利があった。

従って本発明は、接着耐久性が顕著に改善されているとともに、安定した品質を有する付加硬化型のオルガノポリシロキサン接着剤組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、分子鎖の両末端を不飽和イソシアヌレートによって変性したポリオルガノシロキサンを使用することによって接着耐久性および組成物の品質安定性を顕著に改善することに成功したものである。

本発明によれば、

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、25℃における粘度が100~200,000 cStであるオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、前記オルガノポリシロキサンの

ポリシロキサン、

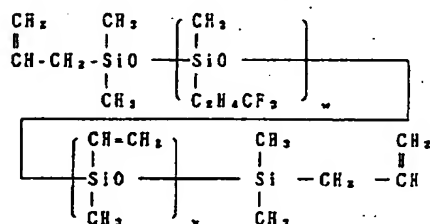
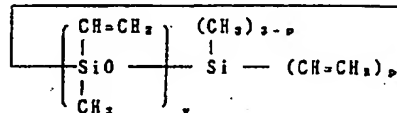
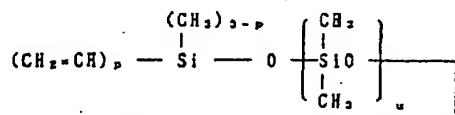
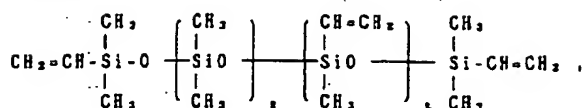
を含有していることを特徴とする接着性オルガノポリシロキサン組成物が提供される。

(A) オルガノポリシロキサン

本発明において主剤として用いるオルガノポリシロキサンは、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有しているとともに、25℃における粘度が100~200,000 cStの範囲にあるものである。この場合、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタクリル基、ヘキセニル基等を挙げることができ、またアルケニル基以外の有機基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換した基(例えばクロロメチル基、トリフロロプロピル基等)等の非置換又は置換の1個の炭化水素基を含んでいてよい。

この様なオルガノポリシロキサンとしては、直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましく、具体的には下記のもの为例示することが

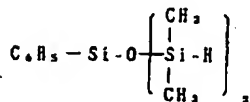
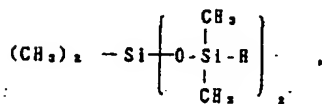
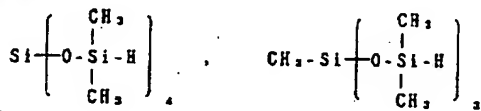
できる。



但し、上記式中、 p は 2 または 3、 s 、 u 及び w は正の整数、 t 、 v 及び x は 0 または正の整数を表す。



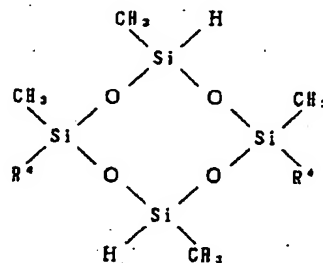
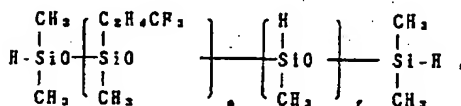
但し、上記式中、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 i は 0 または正の整数を表し、 h は 2 以上の整数を表す。



上述したオルガノポリシロキサンは、単独または 2 種以上の混合物であってもよく、更に一部が分岐した構造であってもよい。

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

本発明において、成分(B)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、主剤である前記アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(A)の架橋剤として作用するものであり、ケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 2 個以上有するものが使用される。このオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)は、直鎖状、分枝状、環状の何れの構造であってもよく、またこれらの混合物であってもよい。具体的には、下記に示すものを例示することができる。



但し、上記式中、 R^* は水素原子、アルキル基、アリール基等の 1 価炭化水素基またはトリメチルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基を表す。

この(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、前記オルガノポリシロキサン(A)に含まれるアルケニル基 1 個当り、ケイ素原子に結合した水素原子を 0.6 ~ 6.0 個供給するのに十分な量、好ましくは Si-H 基とアルケニル基との比が 1.2 ~ 4.0 となるような割合で使用される。

(C) 白金または白金化合物系触媒

本発明において使用される白金または白金化合物系触媒は付加反応用触媒であり、硬化促進剤と

して作用する。

かかる触媒としては、これに限定されるものではないが、例えば白金黒、アルミナ、シリカなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体等を例示することができる。

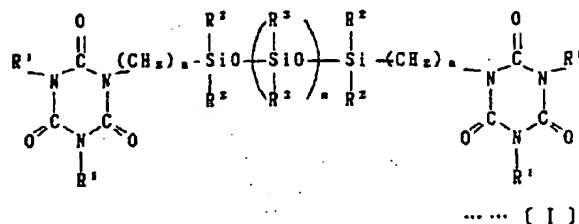
これらの触媒の使用にあたっては、それが固体触媒であるときには、分散性をよくするために細かく砕いたり、その担体を粒径が小さく且つ比表面積が大きいものとするのが好ましい。また塩化白金酸或いは塩化白金酸とオレフィンとの錯体については、これらをアルコール、ケトン、エーテル若しくは炭化水素系などの溶剤に溶解して使用することが望ましい。

これら触媒の使用量は、所謂触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地或いは良好な硬化物を得るためには、次のような割合で使用する事が好適である。即ち、塩化白金酸のようにシロキサン成分と相溶するものについ

ては、前記 (A) および (B) 成分のオルガノポリシロキサンの合計量に対して 0.1~100 ppm (白金換算)、また白金黒等の固体触媒については、20~500 ppm (白金換算) の範囲とするのがよい。

(D) 不飽和イソシアヌレート変性ポリオルガノシロキサン

本発明において使用される成分 (D) の変性オルガノポリシロキサンは、前述した一般式 (I)、即ち、



で表わされる。

この一般式 (I) において、R¹ は水素原子、或いは非置換又は置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基の何れかを示す。

アルキル基としては、炭素数 1~20 のものが好適であり、例えばメチル、エチル、クロロエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデシル等やシアノプロピル、ジプロモブチル等の置換アルキルが例示される。

またアリール基としては、フェニル、クロロフェニル、ジプロモフェニル、ベンジル等が挙げられる。

さらにアルケニル基としては、炭素数 2~8 であり、一個の炭素間二重結合を含むものを挙げることができ、具体的にはビニル、アリル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル等が例示され、アリル基が好適である。本発明においては、4 個の基 R¹ が全てアリル基であるものが最も好適である。

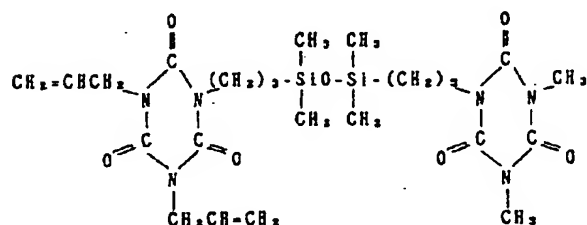
R² および R³ は、水素原子、或いは脂肪族不飽和基を含まない置換、非置換の一価炭化水素であり、この様な一価炭化水素基としては、メチル、エチル、クロロエチル、シアノプロピル、トリフロロ

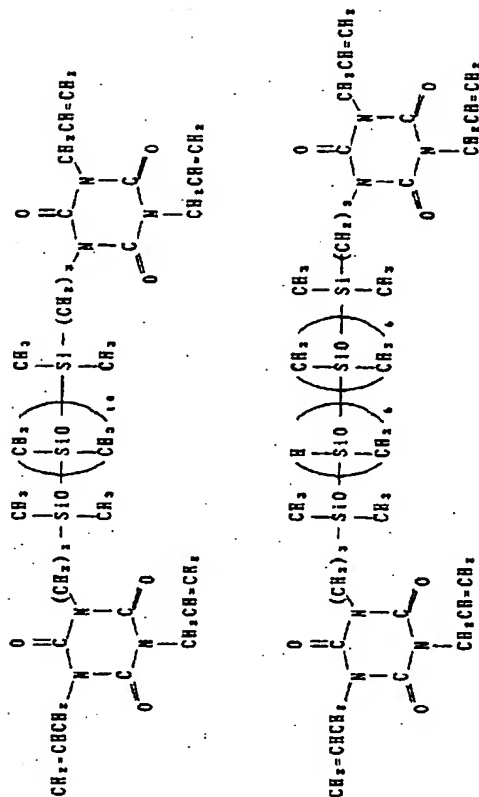
プロピル等の非置換又は置換アルキル基、フェニル、クロロフェニル、ベンジル等の非置換又は置換アリール基が例示される。

また a は、1~8 の整数であり、合成上の見地から、3 であることが好ましい。

n は 0~100 の整数であり、粘度および配合量からいって、20 以下であることが好適である。

上述した一般式 (I) で表わされる変性オルガノポリシロキサンとしては、具体的には次のものが例示される。





この使用量が1重量部よりも少ないと接着耐久性等の特性を向上させるという本発明の目的を達成することが困難となる場合があり、また50重量部よりも多量に使用された場合には経済的に不利となるばかりか他の物性が損なわれる場合がある。

他の配合剤

本発明においては、前述した成分(D)のシアヌレート変性オルガノポリシロキサンとともに、必要に応じてケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に1個以上有し、さらにアルコキシ基およびエポキシ基の少なくとも1種を有するオルガノポリシロキサンを併用することにより、接着性を顕著に向上させることが可能となる。このオルガノポリシロキサンは、所定の基材に対して自己接着性を向上させる機に作用するものであって、それ自体は公知のものである。

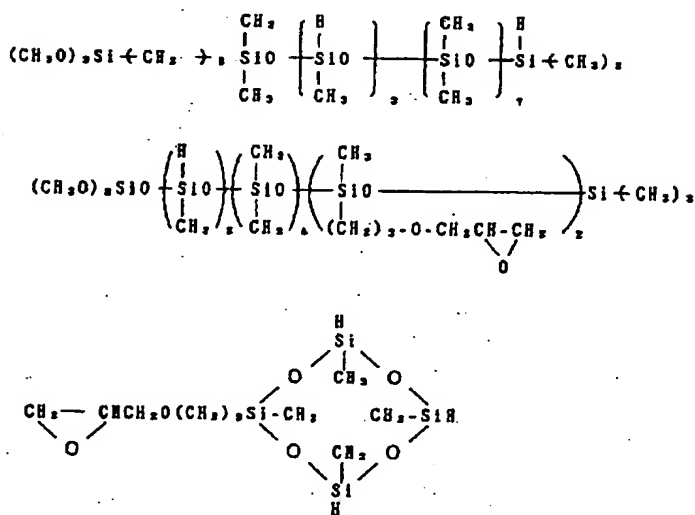
例えば特公昭53-21026号開示のアルコキシシロキシ基を有するもの、特公昭53-13508号開示のエポキシ含有炭化水素基を有するもの、特公昭59-5219号開示のアルコキシシロキシ基及びエポキシ

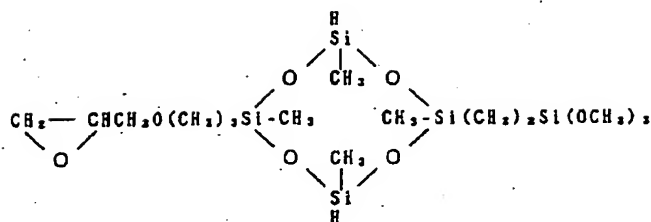
これらの成分(D)のイソシアヌレート変性オルガノポリシロキサンは、それぞれ対応する不飽和イソシアヌレートと、分子鎖両末端に≧SiH結合を有するシロキサン化合物とを、白金触媒の存在下で付加反応に供することによって容易に合成される。

これらのイソシアヌレート変性オルガノポリシロキサンは、接着耐久性向上剤として作用するとともに、0℃でも結晶化することなく液状であり、また前記(A)および(B)成分のポリシロキサンに対する相溶性にも優れている。この結果として本発明の組成物は、顕著に優れた接着耐久性を示すのみならず、その調製および保存に際しても各配合成分の分離等が有効に抑制され、安定した品質を有する。

本発明において、上述した成分(D)のイソシアヌレート変性オルガノポリシロキサンは、成分(A)のオルガノポリシロキサン100重量部当たり1~50重量部、特に4~30重量部の割合で配合するのが好ましい。

含有炭化水素基を有するもの等が好適に使用される。更に具体的には、これに限定されるものではないが、次のケイ素化合物を例示することができる。





これらは、用途に応じて適宜重合度を増大させて使用することも可能である。

上述したオルガノポリシロキサンは、必要に応じて成分(A)のオルガノポリシロキサン100重量部当たり0~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の割合で使用することができる。

また本発明の組成物においては、その用途等に応じて、充填剤等の種々の配合剤を配合することができる。

例えば、充填剤としては、付加型シリコーンゴム組成物について通常使用されているものは全て使用することができ、具体的にはヒュームドシリカ、沈降性シリカ、疎水化処理したシリカ、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化第二鉄、酸化

アルミニウム、酸化亜鉛、石英粉末、けいそう土、ケイ酸カルシウム、タルク、ベントナイト、アスベスト、ガラス繊維、有機繊維等が単独或いは2種以上の組合せで使用される。

かかる充填剤の配合量は、本発明の目的を損なわないかぎり任意であるが、一般的には成分(A)のオルガノポリシロキサン100重量部当たり600重量部以下とされる。またこれらの内でもヒュームドシリカは25重量部以下とすることが好ましく、アルミナ等の場合には300~500重量部の範囲が好適であり、充填剤の吸油量、表面積、比重等に応じて好適な添加量は異なる。

また硬化物の強度を補強するためには、特公昭38-26771号、特公昭45-9476号等に開示されている SiO_2 単位、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}')-\text{SiO}_2$ 単位及び $\text{R}'-\text{SiO}_2$ 単位(R'は不飽和脂肪族基を含まない1価の炭化水素基)を含む樹脂構造のオルガノポリシロキサンを添加することもできる。

更に組成物の硬化速度を制御する目的で、特公昭48-10947号に開示されている $\text{CH}_2=\text{CHR}^*\text{SiO}$ 単位

(R*は上記R'と同じ)を含むオルガノポリシロキサン、米国特許第3,445,420号明細書に開示されたアセチレン化合物、及び米国特許第3,532,649号明細書に開示された重金属のイオン性化合物等を配合することができ、また硬化物の耐熱衝撃性、可撓性を向上させるために無官能のオルガノシロキサンを配合することもできる。

更に必要に応じて、ベンガラ、黒ベンガラ、酸化セリウムなどの着色剤や耐熱向上剤、カーボン、酸化チタン、ベンゾトリアゾール、炭酸亜鉛、炭酸マンガンなどの難燃性付与剤、ビニル基含有シロキサン、アセチレン系化合物などの付加反応制御剤、発泡剤等も適宜配合することができる。

(発明の効果)

本発明の接着性オルガノポリシロキサン組成物は、それ単独で容易に、金属類のみならずポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の各種エンジニアリングプラスチックと強固に接着させることが可能であり、しかも接着耐久性も顕著に向

上した。

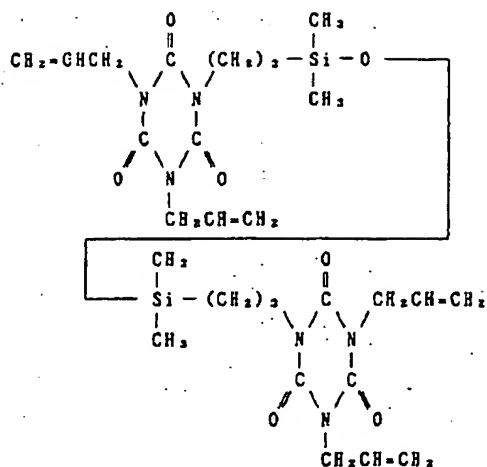
さらに本発明の両末端変性オルガノポリシロキサンは0℃でも液状のため寒冷期の配合調製も容易で工業的に非常に有利である。

従って本発明によれば、付加硬化型のオルガノポリシロキサン接着組成物を、極めて広い種々の用途に適用することが可能となった。

(実施例)

以下の実施例において「部」は全て重量部を意味し、また粘度は全て25℃の値である。

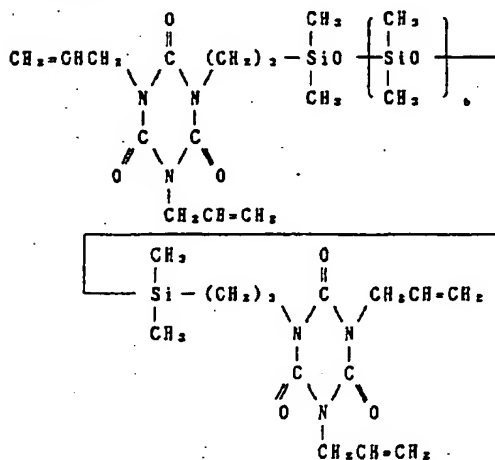
合成例1



(D1) の合成

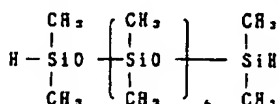
500ml 4つ口セパラブルフラスコ内にトリアリルイソシアヌレート 100g (0.40モル)、乾燥トルエン 200g 及び 0.5%の塩化白金酸アルコール溶液を 0.2g 仕込み、80℃に加熱後ジメチルクロルシラン42g (0.44モル)を滴下し、2時間80℃にて反応を完結させた。その後ストリップにて未

合成例2

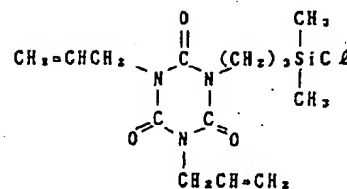


(D2) の合成

500ml 4つ口セパラブルフラスコ内にトリアリルイソシアヌレート 100g (0.40モル)、乾燥トルエン 200g 及び 0.5%の塩化白金酸アルコール溶液を 0.2g 仕込み、100℃に加熱後平均式



反応物を除いた後、 4×10^{-4} torr, 130℃にて



を 124g 得た。これを加水分解、中和、水洗、乾燥、ろ過により無色透明粘稠液体である化合物(D1)を 101g 採取した。

で表されるオルガノシロキサン 150g (0.26モル)を滴下し、6時間 100℃にて反応を完結させた。冷却後活性炭 3g を添加し、25℃で8時間攪拌後処理をした。ろ過したのち、20 torr, 170℃にて未反応物をストリップして無色透明粘稠液体である化合物(D2)を 210g 採取した。

実施例1

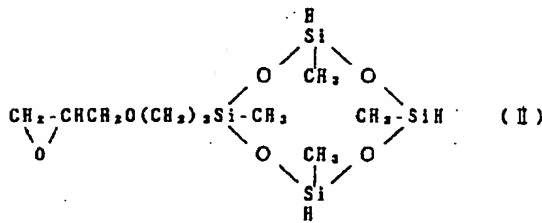
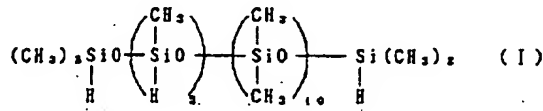
下記成分、即ち、

ジメチルポリシロキサン	100部
ジメチルビニル基で両末端封鎖	
粘度; 5000 cSt	
フェームドシリカ	15部
トリメチルシリル基で表面疎水化	
比表面積; 300m ² /g	
塩化白金酸のオクタノール溶液	0.02部
2重量%の白金含有	
3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチン	
(制御剤)	0.005部

を加えて均一に混合した。

更に下記平均式(1)で表されるオルガノハイ

ドクロゲンポリシロキサンを2.5部、及び下記式(Ⅱ)で表されるオルガノポリシロキサン3.0部、並びに合成例1で合成した両末端変性オルガノポリシロキサン(D1)を1.5部添加混合し、接着組成物(i)を調製した。

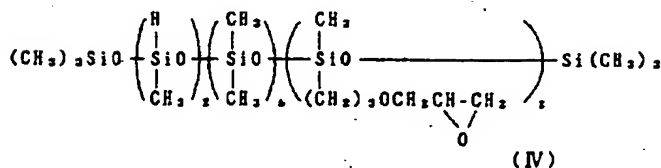
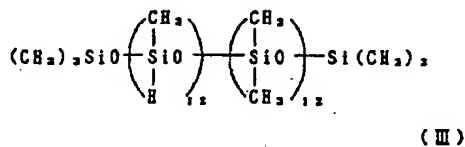


この組成物(i)を、120℃/60分の条件で硬化させた後、JIS K-6301に準じてゴム物性を測定し、また各種被着体との剪断接着力及びその浸水耐久性を測定した。測定結果を第1表に示す。

3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチン
(制御剤) 0.03部

を加えて均一に混合した。

更に下記平均組成式(Ⅲ)で表されるオルガノハイドロゲンポリシロキサンを4.4部及び下記の構造式のオルガノポリシロキサン(Ⅳ)4.0部並びに合成例2で合成した両末端変性シロキサン(D2)を3.0部添加混合し接着組成物(v)を調製した。



この組成物(v)を130℃/30分の条件で硬化させて実施例1と同様にゴム物性及び接着力を測定

実施例2

主剤のジメチルポリシロキサンとして下記の2種のものを使用する。

(a)：分子鎖両末端に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-$ 、及び分子内に平

均1個の $-\text{SiO}-$ 、を有し、30,000cStの粘

度を有するもの。

(b)：分子鎖両末端に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-$ 、を有し、600cSt

の粘度を有するもの。

下記成分、即ち、

ジメチルポリシロキサン(a)	50部
ジメチルポリシロキサン(b)	50部
アルミナ(平均粒径5μm)	300部
塩化白金酸のオクタノール溶液	0.1部
(実施例1と同じ)	

した。測定結果を表1に示す。

比較例1、2

実施例1及び実施例2においてそれぞれ両末端変性オルガノポリシロキサン(D1)、(D2)を使用せず、に各例と同様にして比較組成物a、bを調製し、同様の測定を行った。測定結果は表1に併せて示す。

第 1 表

組 成 物		(イ)		a		(ロ)		b	
硬 さ (JIS A)		3 5		3 5		6 0		6 0	
伸 び (%)		3 5 0		3 1 0		1 1 0		9 0	
引 張 強 さ (kgf/cm ²)		3 2		3 0		4 1		3 7	
被 着 体	剪断接着力 (kgf/cm ²)	初期	劣化*	初期	劣化	初期	劣化	初期	劣化
	ガラス	1 1	1 1	1 1	1 1	2 3	2 2	2 0	3
	アルミ	1 2	1 2	1 2	3	2 4	2 3	2 1	2
	鉄	1 2	1 1	1 1	2	2 2	1 9	1 8	剥離
	銅	1 1	1 0	8	剥離	2 2	2 0	1 5	剥離
	ポリエステル	1 1	1 1	6	剥離	2 3	2 1	2 1	1 8
	エポキシ	1 2	1 1	1 0	剥離	2 5	2 5	2 0	1 2
	P B T	1 2	1 1	2	剥離	2 4	2 2	2 1	剥離

* 劣化は、80℃浸水 3 日後に測定した数値を示す。